

# 新しい磁性超伝導体: 物性物理学者のおもちゃ箱

ポール・キャンフィールド, ピーター・ガンメル, デヴィッド・ビショップ

どのようにして超伝導と磁性が共存するのかという長年の問題に、希土類とニッケルを含むホウ炭化物が新たな回答を与えつつある。

この10年間、物性物理学者の興味は酸化物高温超伝導体に向けられ、超伝導と磁性の相互作用に関する研究の影は薄くなっていた。しかし、この超伝導と磁性という一般には相いれない性質どうしの関係は、高温超伝導発見以前の数十年にわたり中心的な研究課題の1つであった<sup>1)</sup>。研究の端緒はマチアス(Bernd Matthias)たちによって開かれ、まず単体と2元化合物において超伝導が磁性不純物によって強く抑制されることが発見された。超伝導を担うのはアップスピンをもつ伝導電子とダウンスピンをもつ伝導電子からなる電子対であるが、磁性不純物のもつ局在磁気モーメントがこの電子対形成を妨げるために超伝導転移温度 $T_c$ が急に低下するのである。この年代の物性物理学者の目標は超伝導と秩序化した局在磁気モーメントが共存する物質を発見することであり、研究の初期には希釈合金系においてその探索が行われた。

1970年代後半になって、2つの物質群 $\text{RMo}_6\text{S}_8$ (と $\text{RMo}_6\text{Se}_8$ )と $\text{RRh}_4\text{B}_4$ が発見された(Rは希土類元素を表す)。どちらの物質群においても、適当な希土類元素を選べば超伝導と秩序化した局在磁気モーメントが共存する。希土類元素を含むことの重要性はキッテルの『固体物理学入門』に以下のように端的に示されている。「希土類イオンの仲間は化学的にきわめて似かよった性質を示す。希土類の磁性はまことに魅力的で、イオンの性質は系統的な変化を示し、複雑ではあるが理解ができるものである。」(宇野良清、津屋昇、森田章、山下次郎共訳、丸善)このため、希土類元素を取り替えていくことによって化学的性質を保ちつつ局在磁

気モーメントの示す性質だけが変化する一連の物質群をつくることができる。このことを利用すれば、これらの物質群において超伝導と局在磁気モーメントがどのように折り合いをつけ、低温で現れる基底状態を決めていくのかについて、より深い理解を得ることができるようになるであろう。

$\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ で表すことのできる一群の新しい磁性超伝導体が発見されたのは数年前のことである<sup>2)</sup>。なぜこの物質群における研究が短期間にこれほど進展したのかを考えてみると、物理学上の興味や技術的な理由に加えて、多分に精神的な理由もあることに気づく。まず物理学上の理由は以下の3点にまとめられる。

(1) この物質群は(周期表で後後に位置する)重い希土類元素を含むとき磁性超伝導体となり得る。超伝導になることが確認されたのは、希土類元素のジスプロシウム、ホロニウム、エルビウム、ツリウム、ルテチウム、イットリウムを含む場合である。このため多くの物質間での比較が可能である。

(2) 超伝導転移温度 $T_c$ が反強磁性転移温度 $T_N$ よりもはるかに高い物質( $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の場合 $T_c/T_N=11\text{K}/1.5\text{K}$ )から、逆にはるかに低い物質( $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の場合 $T_c/T_N=6\text{K}/10\text{K}$ )まで存在する(反強磁性転移温度以下では、隣りあった局在磁気モーメントが互いに逆向きに並び、絶対零度では正味のモーメントがゼロとなる)。したがって、反強磁性秩序と超伝導のそれぞれを特徴づけるエネルギーースケールが広い範囲で制御可能で、しかも $T_c > T_N$ と $T_c < T_N$ となる両端をも含んでいる。

野原 実訳

New Magnetic Superconductors:  
A Toy Box for Solid-State Physicists

Paul C. Canfield, Peter L. Gammel and  
David J. Bishop

Paul Canfield is an associate professor of physics and astronomy at Iowa State University in Ames, Iowa, and a physicist at the university-operated Ames Laboratory. Peter Gammel and David Bishop are members of technical staff at Bell Laboratories, Lucent Technologies, in Murray Hill, New Jersey.

Physics Today Vol.51 No.10  
©1998 American Institute of Physics

〈図1〉 LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの単結晶  
結晶はNi<sub>2</sub>B溶液から成長させたもので、得られた結晶の質量は約1グラムであった。



(3) 高品質な単結晶試料を比較的簡単につくることができる(図1とコラム1参照)。このため、さまざまな熱力学的性質や輸送現象、微視的性質などの測定を多結晶試料を用いるよりもはるかに詳細に行うことができる。

技術的には、高温超伝導体時代の激しい研究競争を通して鍛えられた多くの実験技術に支えられてこの新物質における研究が実を結んだともいえる。精神的には、そろそろ酸化物の研究をひと休みしておもしろい新物質で遊んでみたくなったということもある。

最初の熱狂を引き起こしたこれらの理由にかかわらず、RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cが内包する物理の多様性は予想をはるかに越えるものであった。以下に列挙してみると、磁性超伝導<sup>2)</sup>、超伝導の非局所性<sup>3)</sup>、ソフト(低エネルギー)フォノンとフェルミ面のネスティング<sup>4)</sup>、磁束の四角格子とその対称性の転移<sup>5)</sup>、重い電子状態の形成(コラム2参照)<sup>6)</sup>、非常に異方的な局在磁気モーメントの秩序化と磁場で安定化された状態(メタ磁性)における転移磁場の明確な角度依存性<sup>7)</sup>があり、過去20年間にわたってそれぞれが独立に研究されてきた重要な問題のほとんどをRNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの中に見ることができる。まさにこの物質群は物性物理学者の新しいおもちゃ箱になってしまったのである。

この記事ではRNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>CのうちR=Gd～LuとYを取りあげて、より基本的

な発見と現在もっとも重点的に研究されている事柄を中心に解説する。したがって、この記事はゲーム終了後のニュース解説番組ではなく実況中継のようなもので、いままでに研究の現場でなにが起こっているかの紹介である。ページの制約のためにすべての研究成果を紹介できないことをお断りしておく。

### 発見:「幸運は細心の注意と努力によってもたらされる」

新物質発見の発端はマズマダ(Chandan Mazumadar)と共同研究者が1993年のなかばに報告したイットリウム、ニッケル、ホウ素からなる3元混合物における微小な超伝導の存在であった<sup>8)</sup>。これに基づいて2つのグループがその超伝導相を同定する競争をくり広げることになった<sup>\*1</sup>。1994年1月になってナガラジヤン(Radhakrishnan Nagarajan)たちはイットリウム、ニッケル、ホウ素、炭素からなる4元化合物がまさに温度12Kにおいて超伝導に転移することを突き止め、Physical Review Letter誌に報告した<sup>9)</sup>。同じ月、カバ(Robert Cava)、シーグリスト(Theo Siegrist)たちは、イットリウム、パラジウム、ホウ素、炭素からなる4元化合物が転移温度23Kの超伝導体であること、さらにRNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cで表すことのできる物質群を同定し、この物質の超伝導転移温度が16.6KであることをNature誌において発表した<sup>2)</sup>。

彼らはその化学組成を同定したのみならず、結晶構造までも突き止めていた。

これらの物質群発見の過程をたどってみると、的を絞った研究と偶然見いだされた結果を正しく解釈することの両方によって重要な新物質が発見されるに至ることがわかる。マズマダの結果を再確認するためにカバはニッケル以外の遷移金属も含めた多くの試料合成を試みた。その中からY-Pd-Bを含む試料の中で1%以下のものが超伝導を示すことを確認した。反応後の試料をよりゆっくりと冷却したほうがよいかもしないと考え、カバは試薬をプレスしてつくったペレットをグラファイト坩堝の中で反応させてみた。グラファイトは熱を伝えにくいので、反応後の試料がよりゆっくりと冷えていくと考えたのである。このようにして得た試料では10%以上のものが超伝導になった。ここで彼はグラファイトの一部が浸食され溶融した試料中に取り込まれていることに気づいたのである。

いまや炭素がすべてを解き明かす鍵となった(実際、炭素はニッケル、パラジウム、ホウ素の試薬に不純物として含まれていることがある)。カバはどれだけの量の炭素が坩堝からなくなったかを見積もってY-Pd-B-Cの4元系を合成し、まさにこの4元化合物が超伝導になることを発見した<sup>\*2</sup>。炭素が必要であることが明らかになるとY-Ni-B3元系にも炭素が加えられ、超伝導になるのはYNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cであることが同定された<sup>2)</sup>。YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>CとLuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cに続き、磁気モーメントをもつ希土類元素を含むいくつかのRNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cも超伝導になることが確認された。RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cは熱

\*1 [訳注] インドのタタ研究所のグループ、および米国ベル研究所と東京大学の共同研究グループをさしている。以下の訳注では、日本国内における研究成果についても適宜補正在する。

\*2 [訳注] 超伝導発見の時点では  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  が超伝導相であると同定するには至らなかった。その後、藤井ら<sup>A)</sup>およびツアンドバーゲン (Zandbergen) ら<sup>B)</sup>によって  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  が  $T_c = 23\text{K}$  の超伝導体であると主張された。(A) H. Fujii, S. Ikeda, S. Arisawa, K. Hirata, H. Kumakura, K. Kadokawa and K. Togano: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L590 (1994), (B) H. W. Zandbergen *et al.*: Physica **C226**, 365 (1994).)

\*3 [訳注] 新物質の探索は希土類元素 R をトリウムやウランなどのアクチノイド元素で置き換える方向にも展開した。これらの物質に重い電子系的なふるまいは見られなかつたが、 $\text{ThNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と  $\text{ThPt}_2\text{B}_2\text{C}$  が  $T_c = \text{約 } 6.5\text{K}$  の超伝導体であること、また  $\text{UNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と  $\text{URh}_2\text{B}_2\text{C}$  がそれぞれ反強磁性および強磁性金属であることが高畠らによって見いだされた。(T. Takabatake, Y. Maeda, T. Konishi and H. Fujii: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2853 (1994).)

力学的に安定で(したがって試料の合成が比較的簡単であり)、しかもいろいろな希土類元素を含む場合に超伝導を示したので( $R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$  で  $T_c > 0.3\text{K}$  である)、多くの研究グループの注目を集めることになった<sup>\*3</sup>。

## 基本的な物性

$\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の結晶構造は 3 元金属間化合物でよく知られた  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  型構造と

親戚関係にあり<sup>2)</sup>、R-C からなる面と  $\text{Ni}_2\text{B}_2$  からなる層が結晶軸の c 軸方向にサンドイッチのように積み重なった層状構造となっている。R イオンは結晶中の正方対称の位置にあるので、低温での磁気モーメントの向きは面に垂直方向か面内かのいずれかとなる。

バンド計算<sup>10)</sup>によってこの系に対してもさまざまな予測がなされた。予想された主な性質は以下の通りである。

(1) 電気抵抗率はほとんど等方的である。

(2) 電子状態密度がフェルミ面近傍で鋭い極大をもつ。

(3) 一般化電気感受率  $\chi(q)$  がある有限な波数ベクトル  $q$  において最大になる。

これらの予想はそれぞれ実験的に確認された。3 つの予想は、( $R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Gd}$  の系において) 共通した

## コラム1 単結晶の育成

金属間化合物の単結晶育成にはさまざまな手段が用いられている。古くから温度勾配を利用した方法(工業的にも利用されている)が使われており、コングルエントに溶融する、あるいはそれに近い溶融をする物質ではこの方法によってかなり大きな単結晶を得ることができる。コングルエントとは、ある温度で固相と液相が同一組成を保ちながら単純に溶融・凝固する現象で、このため固相・液相の間に連続的な温度勾配をつけることが可能になる。ところが、 $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  を含む多くの金属間化合物はインコングルエントに溶融し、同一組成の固相と液相との間には有限な(多くの場合大きな)温度差が生じてしまう。このためインコングルエント溶融を示す物質の単結晶を上述の方法によって得ることは非常に困難である。

別のある方法として、高温の溶液から結晶を析出させる方法がある。この溶液成長法はコングルエント溶融を示す物質にもインコングルエント溶融を示す物質にも適用でき、それが利点の 1 つになっている。しかし欠点もあり、たとえば最適な溶媒や結晶育成温度の

決定にはしばしば試行錯誤を伴う。また溶媒としては、目的の物質の融点あるいは分解温度において液体であり、しかも少なくとも(制御可能な)ある温度範囲において目的物質以外の相を析出しないものを選ばなければならぬ。

$\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  のような 4 元化合物では、アルミニウムフラックス、ガリウムフラックスや  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 、 $\text{RC}$ 、 $\text{NiB}$  のような 2 元化合物など、多くの溶媒となりうる候補があるが、私たちのグループでは 2か月におよぶ試行錯誤の末、 $\text{Ni}_2\text{B}$  が溶媒として最適であることを見いだすに至った。これは 1994 年 3 月のことであったが、いまふり返ってみるとこの選択は自明なもので、ニッケルにホウ素を混ぜると融点が非常に下がることが重要であった。 $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と  $\text{Ni}_2\text{B}$  の混合物を溶融し 2 日間かけて 1500 °C から 1200 °C へ徐々に冷却していく。このようにして 0.8 グラムもの大きさの単結晶を得ることができた(図 1)。その大きさは  $R = \text{テルビウム} - \text{ヘルテチウム}$ 、イットリウムについては  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$  の大きさで、 $R = \text{ネオジウム}$ 、サマリウム、ガドリニウムで

はいくぶん小さめである。

ゲームの早い時期に単結晶試料を準備することができたので、実験家はこの物質群の特徴である(磁性における)大きな、そして(電子系の)微妙な異方性を識別することができた。さらに  $^{11}\text{B}$  を多く含んだ大きな単結晶が育成され中性子散乱実験ができるようになったので、磁気相転移や磁束格子対称性の変化、結晶格子振動の研究も進展した。この物質群の研究の初期の段階から、単相、無歪かつ高純度な試料における測定が進んだことも、単結晶育成の成功に負うところが大きい\*。

\* [訳注] 1996 年になって金属材料技術研究所の竹屋らのグループは赤外線集中加熱炉を用いた浮遊帯溶融(フローティングゾーン)法により数立方センチメートルという大型の単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の育成に成功した。この方法は垂直に保持した多結晶原料棒の一部だけを加熱溶融し、溶融帯を表面張力だけで保持しながら移動させることによって結晶化させる。溶融部分が坩堝などに接触しないため非常に高純度な試料を得ることができる。これも高温超伝導の研究を通して鍛えられた技術の 1 つである。

(H. Takeya, T. Hirano and K. Kadokawa: Physica **C256**, 220 (1996).)

\*4 [訳注]  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ におけるフォノン異常は理化学研究所の川野らの中性子非弾性散乱実験によって初めて観測された。(H. Kawano *et al.*: Phys. Rev. Lett. **77**, 4628 (1996).)

\*5 [訳注]  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ では遷移金属のd電子が電気伝導の主役を演じているため、強い電子-格子相互作用に加えて、電子相関の効果も重要な面を出している。電子相関の効果はたとえば温度の2乗に比例した電気抵抗や光電子分光<sup>A)</sup>、核磁気共鳴でみられた反強磁性スピンゆらぎ<sup>B)</sup>として顔を出している。このため銅酸化物高温超伝導体と同様のd波超伝導の可能性も議論された。(A) A. Fujimori *et al.*: Phys. Rev. **B50**,

9660 (1994), B) K. Ikushima *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2878 (1994).)

磁気秩序の波数ベクトルや、( $R=\text{Lu}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Ho}$ の系において)大きなフォノンのソフト化が起こる波数ベクトルとして現れた。このフォノンモードのエネルギーが超伝導ギャップの大きさと同程度であることが判明し超伝導ギャップを中性子非弾性散乱実験から直接観測できるようになった<sup>4)</sup>。この結果は最近とりわけ注目を集めている<sup>4)</sup>。 $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ における研究はこれまで

20年にわたって研究者がたどってきた道を多くの点で再現することになった。バーディーン-クーパー-シュリーファー(BCS)理論によると超伝導転移温度 $T_c$ は、デバイ温度 $\Theta_D$ (イオンの振動周波数の指標)、フェルミ面での電子状態密度 $N(\varepsilon_F)$ 、電子-格子相互作用の強さ $\lambda$ を用いて

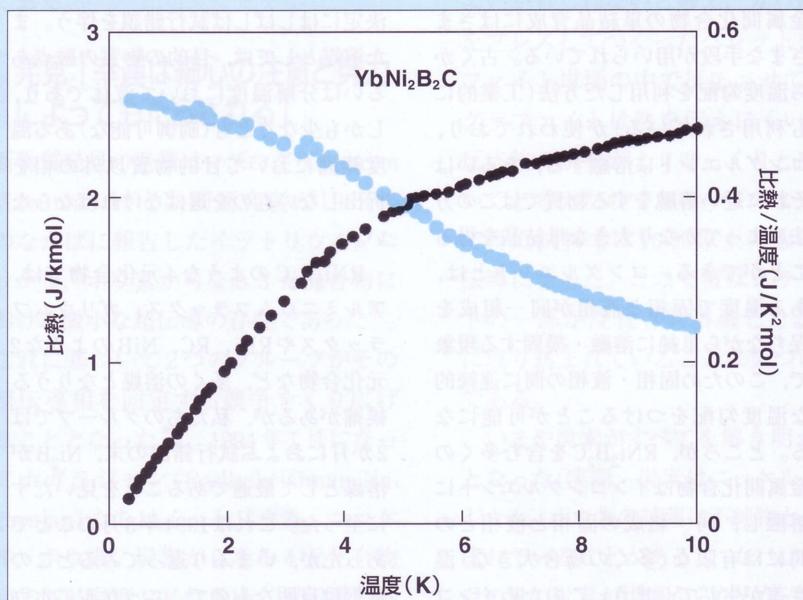
$$T_c \propto \Theta_D \exp(-1/\lambda N(\varepsilon_F))$$

と表すことができる。 $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ におい

ては $\lambda$ と $N(\varepsilon_F)$ が適度に大きくしかも軽い元素BとCを含むために $\Theta_D$ がかなり大きくなる可能性があるので、 $T_c$ が高くなることが予想できる。このような点において、非磁性の $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ と $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ は銅酸化物以前の高温超伝導体であった金属間化合物超伝導体 $\text{V}_3\text{Si}$ とたいへん似かよっている。根本的な違いは、 $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ では定比の化学組成をとること、結晶構造が正方

## コラム2 新しい重い電子系化合物の発見

$\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ はイッテルビウムを含む数少ない重い電子系化合物の1つである。しかも近藤温度 $T_K$ として知られる特性温度より低温で非常に強い電子相関の効果がみられ、重い電子系のモデル物質の候補として認識されるようになった。電子相関の効果は、たとえば電子の有効質量の増加として現れ、このため“重い電子”(あるいはヘビーフェルミオン)という言葉が用いられている。重い電子系化合物の中でもセリウムを含むものはかなりの数にのぼるが、イッテルビウムを含むものはあまり知られていない。このためCe, 4f<sup>1</sup>(電子)とYb, 4f<sup>13</sup>(正孔)を含むそれぞれの系を比較することは困難であった(上付き文字の1と13は、3価の希土類イオンの4f殻に入っている電子の数を示している)。 $\text{YbBiPt}$ のようなほかのYbを含む重い電子系化合物<sup>17)</sup>とは異なり $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ のそれぞれの特徴的エネルギー(温度)スケールはお互いよく離れていて、 $T_c$ ,  $T_N < 0.3\text{K}$ ,  $T_K \sim 10\text{K}$ である。結晶場分裂した4f電子状態の基底状態と第一励起状態とのエネルギー差はさらに大きく、 $kT_{\text{CEF}} > 9\text{meV} (\sim 100\text{K})$ となってい



### $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の比熱

比熱(黒のデータ点)は低温で温度に比例したふるまいを示し、比熱と温度の比(青のデータ点)は $530\text{mJ/K}^2\text{mol}$ にも達する。

る。このように近藤温度 $T_K$ 付近にエネルギー的に活性なものがないので、 $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ においては電子相関の効果を純粋な形で取り出すことが容易である。 $T_K$ 以下に温度を下げていくと、局在した磁気モーメントの縮退に由来

したエントロピーが伝導電子系に移っていく。この様子は図に示した $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の比熱 $C(T)$ の温度変化としてみてとれ、比熱の温度に比例する成分 $C(T)/T$ は低温で $530\text{mJ/K}^2\text{mol}$ という大きな値に達する。



晶であること、超伝導と局在磁性の相互作用についての研究の場を提供できる可能性をもつ物質であるということである。<sup>\*5</sup>

## 低磁場での性質

金属中に希土類イオンを置いたとき、希土類の局在磁気モーメント間の相互作用は伝導電子によって媒介される（この相互作用はルーダマン・キッテル・糟谷・芳田の頭文字をとってRKKY相互作用とよばれている）。金属間化合物における比較的簡単なモデルでは、この相互作用がある場合の反強磁性秩序温度  $T_N$  は伝導電子と局在モーメントの結合定数  $I$  とド・ジエンヌ因子  $dG$  を用いて

$$T_N \propto I^2 dG$$

で与えられる<sup>1)</sup>。 $dG$  は希土類イオンのもつ4f電子に起因した全軌道角運動量  $L$ 、全スピン角運動量  $S$ 、全角運動量  $J$  とランデの  $g$  因子

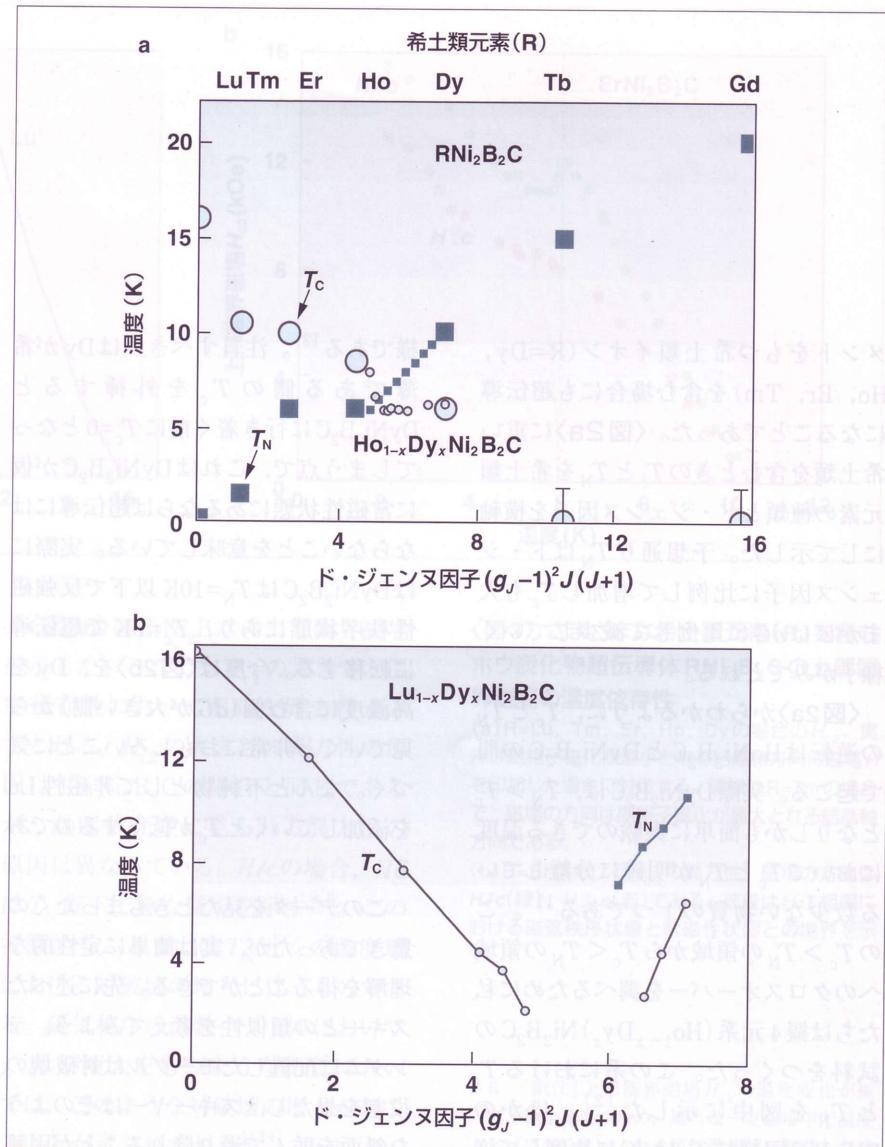
$$g_f = 1 + \{ [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / [2J(J+1)] \}$$

を用いて  $dG = (g_f - 1)^2 J(J+1)$  と表される。相互作用していない磁気モーメントがあるときの  $T_c$  の変化も同様に  $dG$  に比例していく

$$\Delta T_c \propto -I^2 N(\epsilon_F) dG$$

となる。したがって、ある物質群において希土類イオン  $R$  をえていったときに  $I$  と  $N(\epsilon_F)$  がほとんど変化しなければ、 $T_N$  も  $T_c$  もド・ジエンヌ因子だけに比例することになる。このように、「希土類イオンの性質は系統的な変化を示し、複雑ではあるが理解できるもの」となる。

$T_c$  の低下はアップスピン・ダウスピン電子からなるクーパー対の形成が磁気モーメントによって妨げられるた



めに起こり、磁気的な対破壊とよばれる。並んで滑り降りる回転競技のスキーヤーを考えてみよう。斜面にモーグル（こぶ）がなければ対となって滑り降りることは簡単である。しかしモーグルがランダムに配置されている場合には、お互いに別々のこぶを違うタイミングで通過しながら滑り降りなければならぬので、並んで滑ることはとたんに難しくなる。ここでモーグルは磁気モーメントに対応し、その密度、高さ、面積によって“対破壊”的強さが決まるという類似性に気づく。実際の物質では、この密度と対破壊の強さをド・ジエンヌ因子を用いて表すことができる。

$\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  において最初に注目を集めた性質は、比較的高い  $T_c$  と磁気モ-

〈図2〉さまざまな希土類元素を含むホウ炭化物を特徴づける温度

(a) 超伝導転移温度  $T_c$ （薄い水色）と反強磁性転移温度  $T_N$ （青）をド・ジエンヌ因子の関数として示した。対応する希土類元素を上の軸に表示している。小さいシンボルは  $\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  におけるデータを示している。

(b)  $\text{Lu}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  における  $T_c$  と  $T_N$  をド・ジエンヌ因子の関数として示した。

メントをもつ希土類イオン( $R=Dy, Ho, Er, Tm$ )を含む場合にも超伝導になることであった。〈図2a〉に重い希土類を含むときの $T_c$ と $T_N$ を希土類元素の種類とド・ジエンヌ因子を横軸にして示した。予想通り $T_N$ はド・ジエンヌ因子に比例して増加し $T_c$ も大まかには $dG$ に比例して減少していく様子がみてとれる。

〈図2a〉からわかるように、 $T_c$ と $T_N$ の逆転は $HoNi_2B_2C$ と $DyNi_2B_2C$ の間で起こる。実際 $DyNi_2B_2C$ は、 $T_N > T_c$ となりしかも簡単に実験のできる温度において $T_c$ と $T_N$ が明確に分離している数少ない物質の1つである<sup>11)</sup>。この $T_c > T_N$ の領域から $T_c < T_N$ の領域へのクロスオーバーを調べるために私たちは擬4元系( $Ho_{1-x}Dy_x)Ni_2B_2C$ の試料をつくった。この系における $T_c$ と $T_N$ を図中に示した<sup>12)</sup>。ほかの $RNi_2B_2C$ 同様に $T_N$ は $dG$ に比例して増加していくが、 $T_c$ は $dG$ に対して非線形に変化している。とくに $T_c$ が $T_N$ よりも低くなると、とたんに $T_c$ は $dG$ に依存しなくなってしまう。

このデータをとり終え最初に $T_c$ の変化を見たときはまったくの驚きであった。なにが起こっているのかわからなくなってしまったときのお決まりとして、(少なくとも私たちのグループでは)より単純化された別の実験をすることにしている。そこで現象を簡単にするために非磁性イオンと磁性イオンを混ぜた( $Lu_{1-x}Dy_x)Ni_2B_2C$ における実験に取りかかった<sup>12)</sup>。この系における $T_c$ と $T_N$ の変化を〈図2b〉に示した。(小さな $dG$ をもつ) $LuNi_2B_2C$ 側ではDyは希薄な常磁性不純物としてふるまい $T_c$ は $dG$ に比例して減少する。これは $Ho$ や $Gd$ をわずかに混ぜた場合でも同

様である<sup>12)</sup>。注目すべき点はDyが希薄である側の $T_c$ を外挿すると $DyNi_2B_2C$ に行き着く前に $T_c=0$ となってしまう点で、これは $DyNi_2B_2C$ が仮に常磁性状態にあるならば超伝導にはならないことを意味している。実際に $DyNi_2B_2C$ は $T_N=10K$ 以下で反強磁性秩序状態にあり、 $T_c=6K$ で超伝導に転移する。今度は〈図2b〉を、Dyを高濃度に含む側( $dG$ が大きい側)から見ていくと非常におもしろいことに気づく。なんと不純物として非磁性Luを添加していくと $T_c$ が低下するのである。

このデータを見たときはまったくの驚きであったが、実は簡単に定性的な理解を得ることができる。先に述べたスキーとの類似性を考えてみよう。ランダムに配置したモーゲルは対破壊の役割を果たし、スキーヤーはそのような斜面を並んで滑り降りることが困難であった。しかし、もしモーゲルが規則正しく並んでいると(すなわち秩序化していると)、スキーヤーは並んで滑り降りができるようになるだろう。というのは各自が同等のモーゲルを同時に通り抜けることにより、そのときの遅れがお互いにまったく等しくなるようできるからである。ここで秩序化したモーゲルが $T_N$ 以下の温度で秩序化した磁気モーメントに対応している。

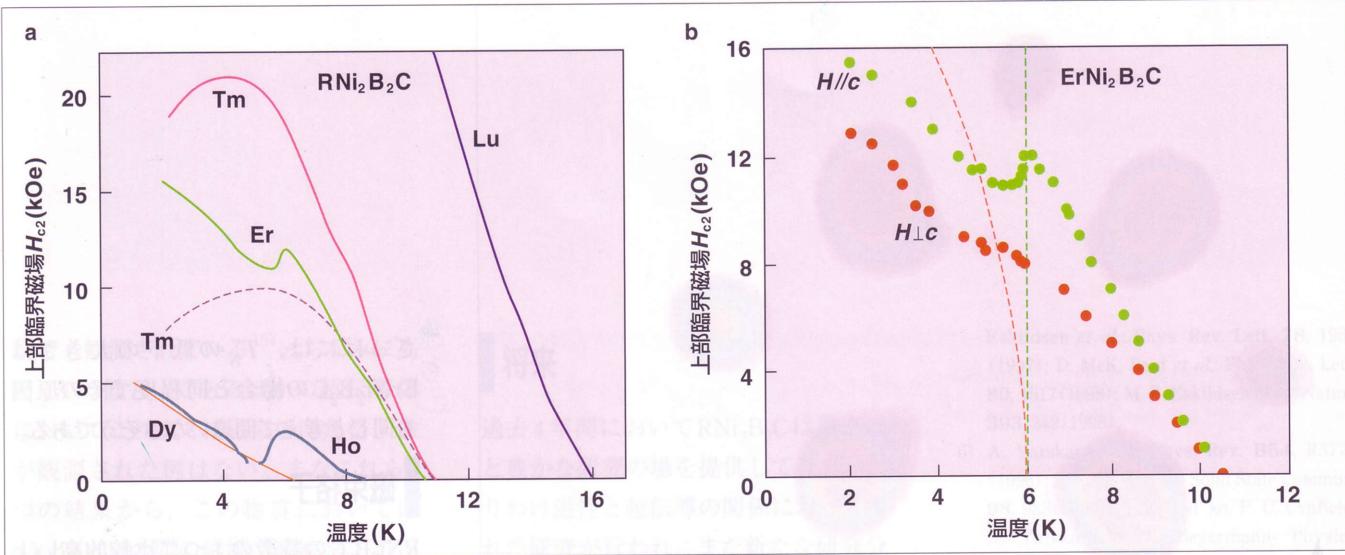
物理の言葉では、常磁性状態( $T > T_N$ )での対破壊は伝導電子と局在磁気モーメントのスピンドリップ散乱(スピノの向きが変化する散乱)により起こり、そのため $T_c$ が抑制されるということができる。一方、磁気的に秩序化した状態で対破壊の役割を果たすのは、単独のモーメントによるスピ

ンドリップ散乱ではなく、スピノのある種の集団励起運動と伝導電子間の相互作用である。したがって、 $T_c < T_N$ のときに観測された明らかに直感と相反する現象——非磁性不純物によって $T_c$ が低下し磁性不純物は $T_c$ へほとんど影響を及ぼさない——は、これらの不純物ドープが反強磁性基底状態での集団励起運動にどのような影響を与えているのかを突き止めることによって理解できるようになる。

$HoNi_2B_2C$ と $DyNi_2B_2C$ の場合には、 $Ho$ と $Dy$ のもつモーメントは(大きさと異方性という点において)ほとんど同じで、そのモーメントは低温では同じ単純な配列をもった反強磁性状態に転移する。したがって、 $Ho$ を $DyNi_2B_2C$ に混ぜても磁気秩序状態の変化はほとんどなく、対破壊の程度の変化もまったくないことになる。一方、非磁性のLuは磁性をもつDyとはまったく異なっていて、Dy副格子に入ったLuのモーメントはゼロである。 $DyNi_2B_2C$ にLuを加えていくと $T_N$ は低下し、 $T_N$ 以下の磁気秩序状態も著しい変化を受ける。この本質は添加した少量の非磁性Luによって残りのDy間の相関が弱められ、Dyによる対破壊の大きさが増大したことである。

## 外部磁場の効果

上部臨界磁場 $H_{c2}$ 以上の磁場を印加するとバルクの超伝導は消失する。ここで $H-T$ 相図において $H_{c2}$ に着目すると、局在モーメントによる磁性がどのような影響を超伝導に及ぼしているか、よりはっきりとみてとることができる。〈図3a〉に $R=Lu, Tm, Er, Ho, Dy$ の場合のデータを示す。まず



$T_c$  が低い物質ほど上部臨界磁場も低くなるという一般的な傾向がある。さらにおもしろい点は、希土類の副格子が常磁性状態にあるか磁気秩序状態にあるかに対応して  $H_{c2}$  の温度依存性が大きく変わっていることである。  $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  を比べてみるとその違いは明白である<sup>13)</sup>。

$\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$  は、  $T_c = 11\text{K}$ ,  $T_N = 1.5\text{K}$  ( $T_N/T_c = 0.14$ ) と超伝導でかつ常磁性状態である温度範囲が広く、常磁性副格子の効果を調べるのに最適な系である。〈図3a〉に示した  $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の上部臨界磁場のデータには、異方性と温度依存性という2点において興味深い特徴が現れている。 $H_{c2}$  の異方性は内部磁場(伝導電子の感じる磁場)によって定性的には理解することができる。副格子上の磁化が大きくなれば伝導電子の感じる内部磁場も大きくなるので、超伝導も速やかに消失する。測定した温度範囲においては、  $H \parallel c$  における  $H_{c2}$  (破線) は  $H \perp c$  における  $H_{c2}$  (実線) よりも低くなっている。ただし、  $c$  は  $c$  軸方向を意味する。これは  $\text{Tm}$  副格子のもつ磁化が  $H \perp c$  の場合よりも  $H \parallel c$  の場合のほうが大きいことと対応している。 $H_{c2}$  の示す緩やかな極大は、  $\text{Tm}$  副格子の磁化がほぼ  $1/T$  に従った温度依存性を示すことと関連している<sup>13)</sup>。  $T < 5\text{K}$  での上部臨界磁場の温度変化はこの磁化による  $H_{c2}$  の抑制に伴うものである。

〈図3b〉に  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の上部臨界磁場を示した。ここでも  $H_{c2}$  の大きさと温度依存性において明確な異方性がみてとれる。 $H_{c2}$  の大きさの異方性の原因は  $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の場合と同じであるが、温度依存性に見られる異方性の原因は異なっている。 $H \parallel c$  の場合、  $H_{c2}$  は  $T_N$  直下で急な減少を示す<sup>\*6</sup>。この特徴的なふるまいは  $T_N$  近くの温度域における対破壊の増大に伴うものである。磁気秩序の波数ベクトルにおいて  $\chi(q)$  が極大をもつような物質においては、このような対破壊の増大が起こることが示されており<sup>1,14)</sup>、  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  はまさにこれに当てはまる<sup>10)</sup>。一方、  $H \perp c$  の場合には  $T_N$  において  $H_{c2}$  の急激な変化は起こらない。

磁場の向きによる違いについては2通りの解釈がある。1つの解釈は、  $H \perp c$  では磁場印加にともなって〈図3b〉に破線で示したように  $T_N$  が低下していくことに基づいている。すなわち、  $H$  が  $H_{c2}$  に近づくにつれて  $T_N$  が低下していくので  $H_{c2}$  の温度変化は鈍ってしまうと考える。 $H \parallel c$  では  $T_N$  は  $H$  に依存していないので鈍りではなく、  $H_{c2}$  は鋭い温度変化を示すことになる。2つめの解釈はより定性的ではあるが魅力的なもので、  $H < H_{c2}$  のある範囲において磁気秩序の波数ベクトルが、  $\chi(q)$  が極大をとる波数ベクトルからずれていて、  $T_N$  で対破壊が増加しなくなっているということである。実際

### 〈図3〉 さまざまな希土類元素(R)を含むホウ炭化物超伝導体 $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の上部臨界磁場の温度依存性

(a)  $\text{R}=\text{Lu}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Dy}$  の場合の  $H_{c2}$ 。実線は副格子磁化が最小となる結晶軸方向に磁場  $H$  を印加した場合に対応する。破線は  $\text{R}=\text{Tm}$  の場合で、磁場の方向は副格子磁化が最大となる結晶軸方向である。

(b)  $\text{R}=\text{Er}$  における  $H_{c2}$  の異方性。磁場の方向は  $H \parallel c$ (緑),  $H \perp c$ (赤)である。破線は  $H-T$  相図における磁気秩序状態と常磁性状態との境界を示す。

\*6 [訳注] 上部臨界磁場  $H_{c2}$  の温度変化が極大・極小をもつため、適当な一定磁場中で温度下げていくといったん超伝導状態に転移した後常伝導状態に戻り、さらに低温で再び超伝導状態に転移することになる。これをリエントラント転移とよんでいるが、  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $\text{R}=\text{Tm}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Ho}$ ) におけるこのふるまいを最初に報告したのは東京大学の永崎らである。(H. Eisaki *et al.*: Phys. Rev. B50, 647 (1994).)

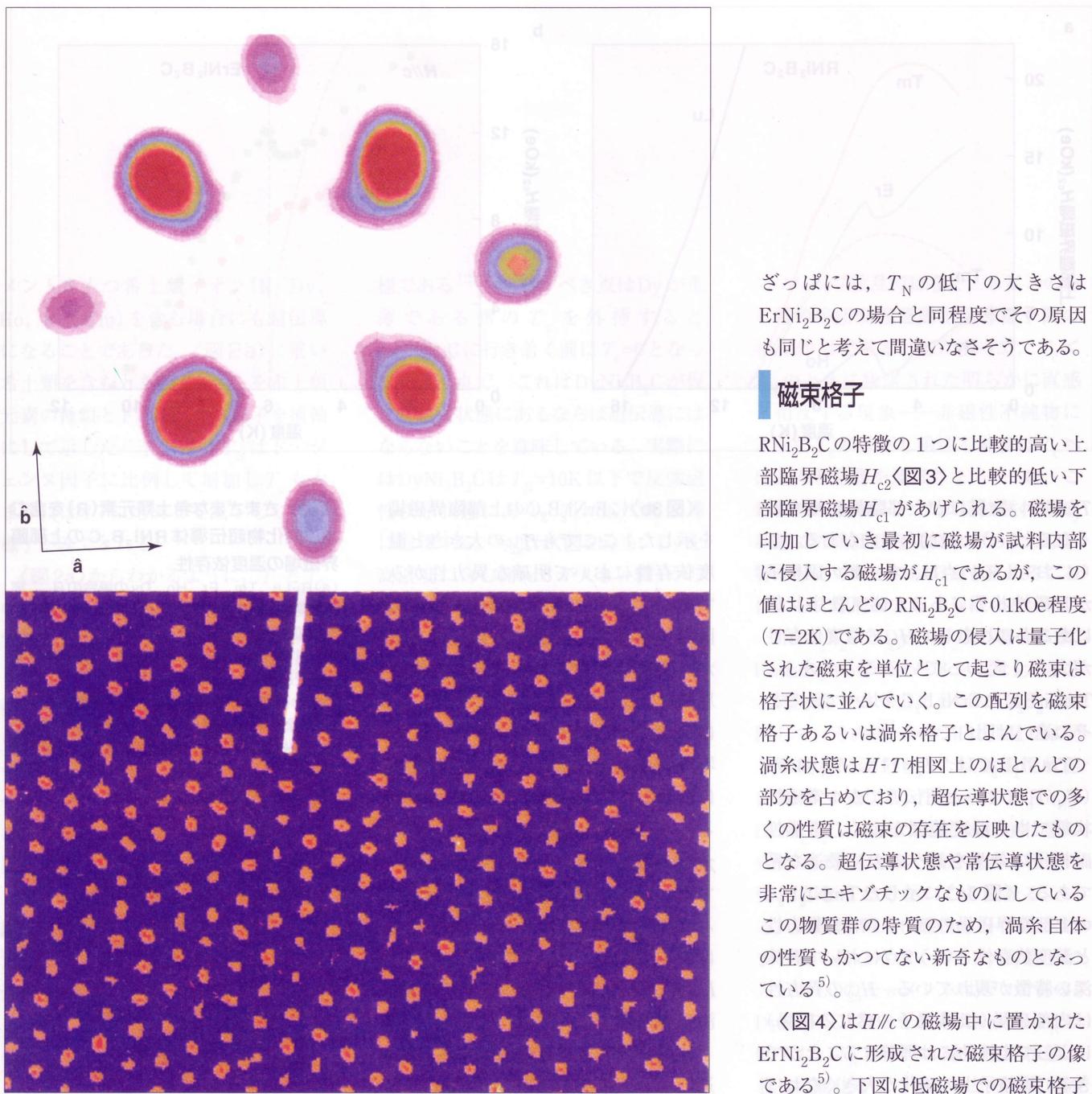


図4 磁束格子の像

(上図)  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ における磁束格子による中性子散乱パターン。測定は $c$ 軸方向に印加した4kOeの磁場下で1.6Kにおいて行われた。四角格子に乱れではなく、 $T_N$ 以上の温度でもほとんど変化を示さなかった。

(下図) 磁気装飾法によって得られた磁束格子像。測定は $c$ 軸方向に印加した0.1kOeの磁場下で4.2Kにおいて行われた。よく知られた三角格子の配列を示している。この2つのデータは  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の磁束格子における三角-四角転移の存在を示す最初の証拠となった。

（上図）の結果を図2dに示した。小さな $dG$ をもつ  $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$  側では Dy は希薄な希磁性化合物としてあるまい。 $T_c$  は  $dG$  に比例して減少する。これは Ho や Gd をわずかに混ぜた場合でも同

にこの仮説は、 $H_{c2}$  以下の磁場で磁化が小さなステップを示す  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  のメタ磁性と矛盾するものではない<sup>7)</sup>。

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と  $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の  $H_{c2}$  はより等方的である（図3a）。この2つの物質の  $H_{c2}$  は  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と  $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の  $H_{c2}$  よりも低く、このため副格子磁化や ( $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の場合は) 外部磁場による  $T_N$  の低下が  $H_{c2}$  に及ぼす影響は小さくなる。 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ においても  $T_N$  近くで  $H_{c2}$  の低下が見られるが、これは 5K から 6K の間で磁気秩序が段階的に起こるために複雑な様相を呈する。大

さっぱには、 $T_N$  の低下の大きさは  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の場合と同程度でその原因も同じと考えて間違いないさうである。

### 磁束格子

$\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の特徴の1つに比較的高い上部臨界磁場  $H_{c2}$ （図3）と比較的低い下部臨界磁場  $H_{c1}$  があげられる。磁場を印加していく最初に磁場が試料内部に侵入する磁場が  $H_{c1}$  であるが、この値はほとんどの  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  で 0.1kOe 程度 ( $T=2\text{K}$ ) である。磁場の侵入は量子化された磁束を単位として起こり磁束は格子状に並んでいく。この配列を磁束格子あるいは渦糸格子とよんでいる。渦糸状態は  $H-T$  相図上のほとんどの部分を占めており、超伝導状態での多くの性質は磁束の存在を反映したものとなる。超伝導状態や常伝導状態を非常にエキゾチックなものにしているこの物質群の特質のため、渦糸自体の性質もかつてない新奇なものとなっている<sup>5)</sup>。

（図4）は  $H//c$  の磁場中に置かれた  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  に形成された磁束格子の像である<sup>5)</sup>。下図は低磁場での磁束格子の実空間像で、4.2K, 0.1kOeにおいて磁気装飾法によって得られたものである。これはよく知られた三角格子の配列を示しており、格子は白線で示した [100] 軸方向に並んでいる。それぞれの磁束は量子化された磁束  $\phi_0 = hc/2e$  を担っている。ところが、上図に示した 1.6K, 4kOeにおいて中性子小角散乱によって得られた磁束格子の  $k$  空間像はまったく異なっていて、磁束は四角格子の配列を示し [110] 軸方向に並んでいることがみてとれる。これはホウ炭化物超伝導体の特徴の1つで、走査トンネル顕微鏡などのほかの実験手

段でも観測されている<sup>15)</sup>。ちなみに高  $H_{c2}$  かつ低  $H_{c1}$  であるほかの超伝導体においてこれまでに磁束の四角格子像が観測された例はない。またこれら2つの結果から、この物質においては0.1と4kOeの間の磁場で磁束格子の三角・四角転移が存在することが予想される。

より詳細な研究を通して  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の磁束格子における三角・四角転移のより完全な理解が得られるようになってきた。まず実験から約0.4kOeにおいて転移が連続的に起こることがわかった。この転移の原因は単純で、理論によると、背景にある結晶格子の対称性を反映して磁束の断面が円形から少し四角に変形し、この磁束間の相互作用が転移の引き金となる<sup>3)</sup>。転移の起こる磁場は電子の平均自由行程と超伝導のコヒーレンスの長さという2つの特徴的長さの関数で、ドーピングによって平均自由行程のコヒーレンスの長さに対する比を小さくしていくと、三角・四角格子転移の起こる磁場はより高くなることが予想される<sup>16)</sup>。これは実際に小角中性子散乱実験によって確認されるに至った。

最後に  $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$  における最新の小角中性子散乱実験についてふれておく。それによると、この物質では磁束格子の構造転移は段階的に起こり、磁気構造の対称性と磁束格子の対称性が直接結合しているように見える<sup>5)</sup>。もしも磁気構造の変化が本当に磁束格子の構造変化を引き起こしているのならば、 $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$  は局在磁気モーメントと磁束格子の相互作用をもっとも明確に観測することのできる初めての機会を提供する物質になる。

## 将来

過去4年間において  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  は驚くほど豊かな研究の場を提供してきた。とりわけ磁性と超伝導の関係における優れた研究が行われ、また新たな研究分野が切り開かれたことは特筆に値する。これまでこの物質群は子猫に与えられた新しい毛糸玉——じゃれまわってなにが起るか試してみる——のようなものであった。過去4年間に蓄えられたデータは磁性と超伝導の競合・共存の物理を再検討するために必要な多くの情報を含んでいることに疑いの余地はない。しかし困難はこれからである。これまでのこの物質群における実験から得られた知識は、磁性超伝導体における新しい理論に焼き直していくことができるであろうか。今後数年間における展開に期待したい。



ポール・キャンフィールドの研究はアメリカのエネルギー省の補助を受けて行われた。

## 参考文献

- 1) 以下のレビューを参照。K. Buschow, E. Wohlfarth, eds.: *Ferromagnetic Materials*, Elsevier, Amsterdam (1990) 6章; M. B. Maple, O. Fischer, eds.: *Superconductivity in Ternary Compounds II*, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- 2) R. J. Cava *et al.*: Nature **367**, 146 (1994); R. J. Cava *et al.*: Nature **367**, 252 (1994); T. Siegrist *et al.*: Nature **367**, 254 (1994).
- 3) V. G. Kogan *et al.*: Phys. Rev. **B55**, R8693 (1997); V. G. Kogan *et al.*: Phys. Rev. Lett. **79**, 741 (1997).
- 4) P. Dervenagras *et al.*: Phys. Rev. **B53**, 8506 (1996); C. Stassis *et al.*: Phys. Rev. **B55**, R8673 (1997); M. Bullock *et al.*: Phys. Rev. **B57**, 7916 (1998).
- 5) U. Yaron *et al.*: Nature **382**, 236 (1996); M. R. Eskildsen *et al.*: Phys. Rev. Lett. **78**, 1968 (1997); D. McK. Paul *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80**, 1517 (1998); M. R. Eskildsen *et al.*: Nature **393**, 242 (1998).
- 6) A. Yatskar *et al.*: Phys. Rev. **B54**, R3772 (1996); S. K. Dhar *et al.*: Solid State Commun. **98**, 985 (1996); S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. Yatskar, W. P. Beyermann: Physica **B230-232**, 859 (1997); R. Sala, F. Borsa, E. Lee, P. C. Canfield: Phys. Rev. **B56**, 6195 (1997).
- 7) P. C. Canfield *et al.*: Phys. Rev. **B55**, 970 (1997); P. C. Canfield, S. L. Bud'ko: Journal of Alloys and Compounds **262-263**, 169 (1997); P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, B. K. Cho: Physica **C262**, 249 (1996).
- 8) C. Mazumdar *et al.*: Solid State Commun. **87**, 413 (1993).
- 9) R. Nagarajan *et al.*: Phys. Rev. Lett. **72**, 274 (1994).
- 10) L. F. Mattheiss: Phys. Rev. **B49**, 13279 (1994); W. E. Pickett, D. J. Singh: Phys. Rev. Lett. **72**, 3702 (1994); J. Y. Rhee, X. Wang, B. N. Harmon: Phys. Rev. **B51**, 15585 (1995).
- 11) B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston: Phys. Rev. **B52**, R3844 (1995); C. V. Tomy *et al.*: Phys. Rev. **B52**, 9186 (1995).
- 12) B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston: Phys. Rev. Lett. **77**, 163 (1996).
- 13) B. K. Cho *et al.*: Phys. Rev. **B52**, 3676 (1995); B. K. Cho *et al.*: Phys. Rev. **B52**, 3684 (1995).
- 14) T. V. Ramakrishnan, C. M. Varma: Phys. Rev. **B24**, 137 (1981).
- 15) Y. De Wilde *et al.*: Phys. Rev. Lett. **78**, 4273 (1997).
- 16) K. O. Cheon *et al.*: Phys. Rev. **B58**, 6463 (1998).
- 17) P. C. Canfield *et al.*: J. Appl. Phys. **70**, 5800 (1991); Z. Fisk *et al.*: Phys. Rev. Lett. **67**, 3310 (1991).